

Ордон Сергей Федорович

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И
ОТХОДОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2013

Работа выполнена в филиале «Богословский алюминиевый завод Сибирско-Уральской алюминиевой компании» и кафедре «Металлургия легких металлов» ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор
Логинова Ирина Викторовна

Официальные оппоненты: Кожевников Георгий Николаевич, доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, заведующий лабораторией электротермии

Сабирзянов Наиль Аделевич доктор технических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрохимии гетерогенных процессов

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Защита диссертации состоится «17» мая 2013 в 15.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, третий учебный корпус, ауд. Х-509.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан « 16 » апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
профессор, доктор технических наук

Карелов С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Особенностью производства глинозема в России является использование в качестве сырья как высококачественных, так и низкокачественных бокситов. Особенности их минералогии и связанные с этим требования к аппаратурному оформлению технологических схем влекут значительное увеличение себестоимости. Для достижения конкурентоспособности производства необходимо добиваться снижения издержек на стадии переработки боксита на глинозем. Последнее может быть достигнуто за счет снижения общих энергозатрат, упрощения технологической схемы производства, снижения потерь полезных компонентов (глинозема и щелочи) с отвальным красным шламом, комплексным использованием продуктов переработки. Поскольку решению именно этих вопросов посвящены выполненные автором исследования, то выбранная тема работы является актуальной.

Целью работы является:

1. Изучение технологии автоклавной переработки бокситов Тимана;
2. Разработка способа и технологической схемы переработки бокситов на глинозем с использованием технологии низкотемпературного спекания. Изучение возможности использования данного способа при переработке бокситов Тимана и СУБРа, сравнение показателей способа с показателями способа Байера.
3. Изучение вопросов снижения потерь глинозема и щелочи с красным шламом на основе процессов, происходящих при низкотемпературном спекании, и получения красных шламов с минимальным содержанием вредных для пиromеталлургической переработки компонентов.

В соответствии с поставленной целью были определены **основные задачи**:

1. Оценить эффективность переработки бокситов Тимана по способу Байера на основе основного технологического передела – автоклавного выщелачивания;
2. Оценить пригодность получаемых красных шламов к пиromеталлургической переработке;
3. Разработать метод переработки бокситового сырья с получением шламов с минимальным содержанием вредных для пиromеталлургической переработки компонентов;
4. Оценить возможность комплексного использования бокситового сырья;
5. Опробовать технологию низкотемпературного спекания на небокситовом сырье.

Научная новизна работы. Определены температурный и концентрационный режим автоклавной переработки бокситов Тимана, влияние минерального состава на полноту извлечения глинозема.

Впервые предложен способ низкотемпературного спекания бокситов, позволяющий вовлекать в переработку красные шламы, получаемые по технологии Байера. Показана возможность и условия прохождения реакций образования соединений алюмината натрия, феррита натрия и силиката натрия в спеках при использовании каустической щелочи. При выщелачивании таких спеков вторичных потерь глинозема и щелочи в виде ГАСН не происходит, что позволяет снизить потери глинозема и щелочи с отвальным шламом.

Впервые показана применимость метода низкотемпературного спекания для небокситового сырья.

Практическая ценность выполненной работы. На основании экспериментальных данных определены технологические параметры автоклавного выщелачивания бокситов Тимана. Предложена и экспериментально опробована схема комплексной переработки глиноземсодержащего сырья. Выполнен сравнительный анализ технологии переработки бокситов по способу Байера и низкотемпературному спеканию. Показана возможность переработки бокситов Тимана по способу низкотемпературного спекания с достижением высоких показателей товарного выхода глинозема. С помощью методов математического моделирования выполнен расчет основных технологических показателей, который показывает возможность получить значительный экономический эффект при внедрении предлагаемой технологии.

Методика исследований. В исследованиях использованы различные физико-химические методы анализа (весовой, объемный, рентгенофазовый, дифференциально-термический, ИК – спектроскопии и масс-спектрометрии). Обработку полученных результатов проводили с использованием методов математического моделирования.

На защиту выносятся:

1. влияние минерального состава и технологических параметров на результаты автоклавного выщелачивания бокситов Тимана;
2. технология низкотемпературного спекания при совместной переработке бокситов и красных шламов ветви Байера;
3. определение условий получения соединений алюмината натрия, феррита натрия, силиката натрия в спеках при использовании каустической щелочи;
4. данные о влиянии температуры процесса и состава исходной шихты на извлечение глинозема и щелочи из спеков;
5. результаты исследований о возможности использования низкотемпературного спекания для переработки на глинозем небокситового сырья;
6. предложенная технологическая схема процесса.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на международных конференциях «Алюминий Урала – 2003», (г.Краснотурьинск, 2003 г.), «Алюминий Сибири-2005» (Красноярск, 2005 г.), международном симпозиуме "ICSOBA-2004" «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития» (С-Петербург, 2004), научно-практической конференции «Металлургия и образование на Урале» (Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2005 г) и др.

Публикации. По результатам работы опубликовано 11 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, получен патент на изобретение.

Состав и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка, включающего 123 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 17 рисунков, 39 таблиц и 3 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, указана ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе приведен анализ современного состояния теории и практики получения глинозема по схеме Байера, способу спекания и их комбинированным вариантам. Наибольшее количество технических решений по совершенствованию данных процессов сводится к усовершенствованию аппаратного оформления и вопросам экономии энергоресурсов. Выполнен анализ термических и кислотных способов переработки на глинозем небокситового сырья, глин, шлаков.

Постоянным продуктом всех процессов выщелачивания в глиноземном производстве являются красные шламы, в которых содержатся такие ценные компоненты, как оксиды железа, алюминия, кремния, кальция, титана, натрия, редких и редкоземельных металлов. Накопление шламов соизмеримо с объемом выпуска глинозема, что представляет угрозу экологии. После проведения многочисленных исследований были предложены способы и приемы переработки красных шламов на чугун, строительные материалы, глинозем и РЗМ. Однако эти предложения не находят промышленного применения, в основном из-за низкой экономической привлекательности и длительных сроков окупаемости инвестиций. Одним из основных направлений развития технологии производства глинозема в России в последнее десятилетие является разработка технологии переработки бокситов Среднего Тимана.

Выполненный анализ теории и практики существующих способов получения глинозема, перспективной сырьевой базы Уральских заводов позволил сформулировать следующие задачи настоящего исследования:

1. Изучение закономерностей автоклавного выщелачивания бокситов Тимана и оценка качества получаемых красных шламов к пиromеталлургической переработке;
2. Разработка технологической схемы производства глинозема на основе способа низкотемпературного спекания;
3. Разработка технологической схемы комплексной переработки бокситов с использованием способа низкотемпературного спекания;
4. Опробование способа на различных бокситах и небокситовом сырье.

Во второй главе приведены результаты исследований технологии выщелачивания Тиманских бокситов. Выполнены исследования по автоклавному выщелачиванию типичных проб бокситов СТБР, поступающих в производство на БАЗе. Определено влияние дозирочного модуля (рисунок 1), концентрации оборотного раствора (рисунок 2) на извлечение глинозема в условиях действующего производства.

Химический выход, % от теор.

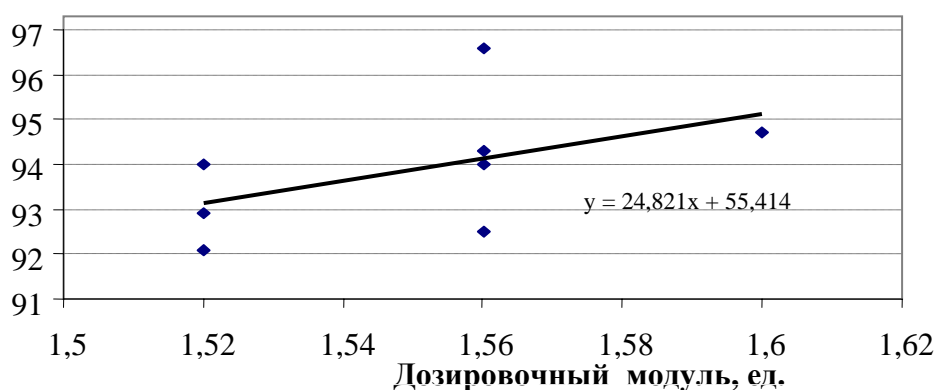


Рисунок 1 – Зависимость химического выхода Al_2O_3 от дозирочного модуля

Химический выход, % от теор.

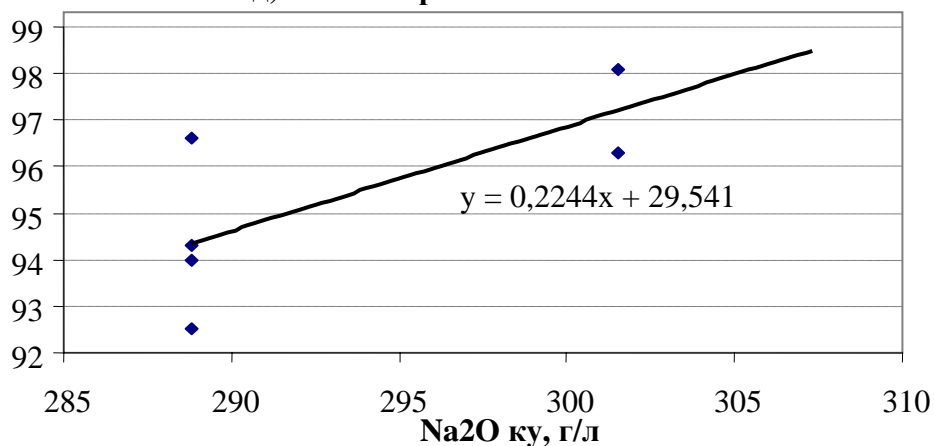


Рисунок 2 – Зависимость химического выхода Al_2O_3 от концентрации оборотного раствора

Изменение $\alpha_{\text{доэ}}$ на в пределах 1,52 – 1,6 ед приводит к соответствующему изменению химического извлечения на 2,0 % от теоретически возможного. Повышение концентрации обратного раствора на 5 г/дм³ приводит к увеличению химического извлечения на 1 % от теоретически возможного.

Выполнены исследования по определению оптимальных технологических параметров при автоклавном выщелачивании бокситов СТБР с использованием синтетических щелочно – алюминатных растворов различных концентраций.

Таблица 1 - Химический состав боксита Тимана, % масс.

Материал	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CO ₂	CaO	П.п.п.	TiO ₂	M _{si} , ед
Боксит Тиман	52,64	4,86	27,23	1,62	0,05	0,17	10,81	3	10,83

Результаты опытов по автоклавному выщелачиванию бокситов СТБР представлены в таблице 2. В верхней строке представлены результаты по выщелачиванию боксита с добавкой CaO, в нижней строке – без CaO.

Таблица 2 - Извлечение Al₂O₃ в различных условиях выщелачивания, %

Концентрация Na ₂ O, г/л	Температура, °C			
	180	200	220	235
300	73	83,4	81,6	81,8
	75	83,3	82	86
250	71,6	81,8	80,6	
	67	81,3	79,7	
200		82,4	79,7	80,2
		83	79,1	80,2
150				75,6
				73,8

Содержание Na₂O в шламах изменяется в пределах 2,9 - 3,6 %. Влияние времени выщелачивания на извлечение глинозема определено на примере опыта по выщелачиванию при 200 °C и 300 г/дм³ Na₂O (рисунок 3).

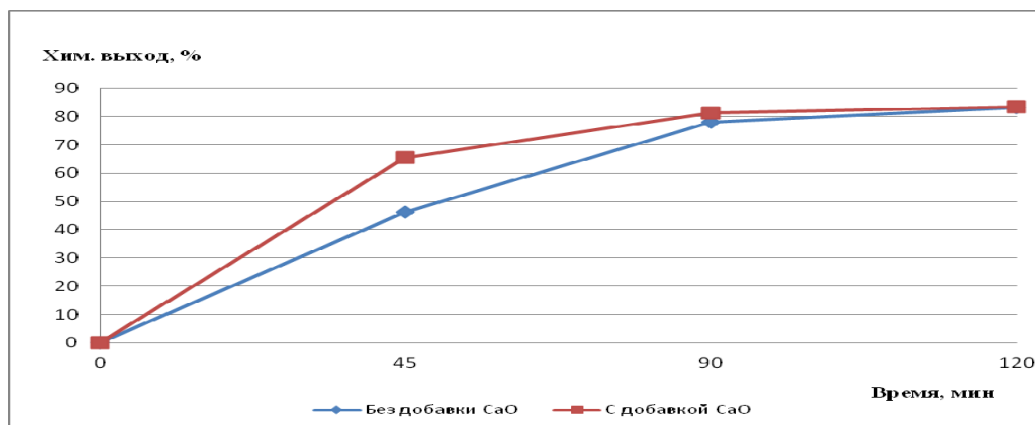


Рисунок 3 – Влияние времени выщелачивания на извлечение глинозема с добавкой CaO и без добавки CaO

Зависимость полноты извлечения глинозема от времени выщелачивания и температуры свидетельствует о том, что процесс протекает в диффузионной области. Данные зависимости были широко изучены при исследованиях бокситов СУБРа. Наши исследования, проведенные на новом виде сырья, где основным глиноземсодержащим минералом является бемит, подтверждают протекание реакции его растворения в диффузионной области.

Кроме того, с учетом полученных данных, можно сделать вывод о том, что выщелачивание Тиманского боксита можно вести при температурах 200 – 220 °С и концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ оборотного раствора 260 – 270 г/дм³, что с учетом разбавления раствора в промышленных условиях влагой боксита и конденсатом острого пара соответствует концентрации в автоклавах 200 – 220 г/дм³.

Красные шламы также анализировались методом ИК – спектроскопии. На ИК – спектрограмме определены спектры поглощения шамозита, ГАСН, алюминиевого и алюможелезистого гидрогранатов (рисунок 4).

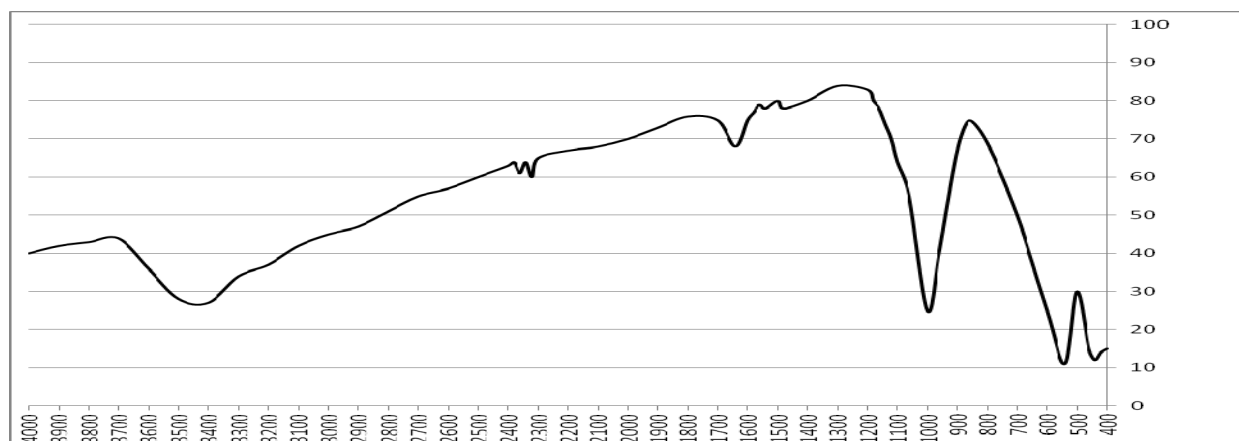


Рисунок 4 – ИК – спектр красного шлама, полученного при выщелачивании боксита Тимана.

Наличие в шламе неразложившегося шамозита, в состав которого входит Al_2O_3 , объясняет низкое извлечение Al_2O_3 (теоретическое извлечение 91,5%).

Разложение шамозита могло бы увеличить извлечение Al_2O_3 при автоклавном выщелачивании, поэтому были проведены исследования по выщелачиванию боксита с добавкой окислителя - натриевой селитры NaNO_3 . Предполагалось, что NaNO_3 окислит содержащийся в шамозите FeO разрушая кристаллическую решетку минерала и позволяя доизвлечь Al_2O_3 . Полученные результаты после выщелачивания боксита при 235 °С и 300 г/дм³ Na_2O показали, что добавка окислителя до 20 % к массе боксита не приводит к увеличению извлечения глинозема.

Определено влияние состава шамозита (содержания FeO) на извлечение глинозема и потери щелочи со шламом (рисунки 5, 6). Наибольшее извлечение Al_2O_3 достигнуто при

выщелачивании боксита с меньшим значением FeO что определяется свойствами шамозита: разложение глубокоокисленного шамозита ($\text{FeO} < 1\%$) начинается уже в процессе предварительной выдержки при 90°C , а малоокисленный (содержание $\text{FeO} \sim 11,5\%$) разлагается на 90 % только в автоклавах при 300°C . При добавлении извести химический выход Al_2O_3 снижается.

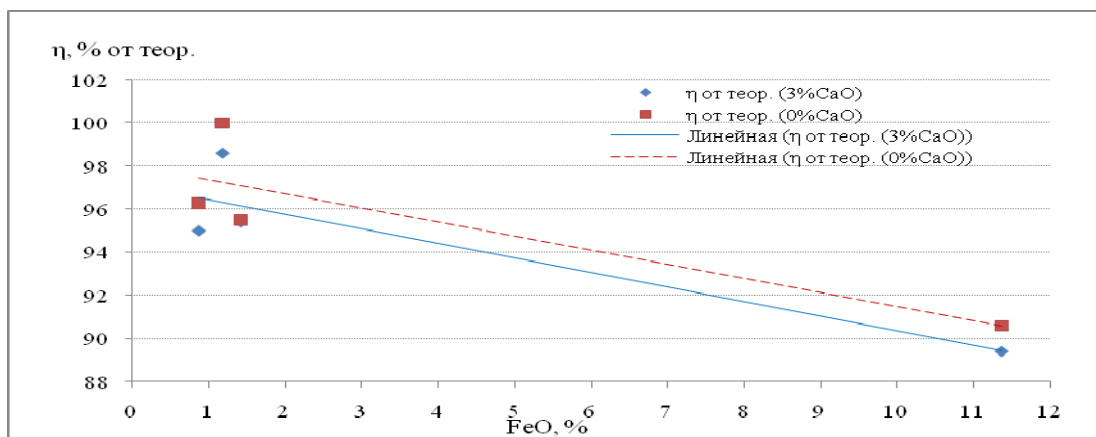


Рисунок 5 – Зависимость химического выхода глинозема от содержания FeO в боксите

При увеличении FeO в боксите снижаются относительные потери щелочи со шламом вследствие меньшей степени разложения шамозита в данных условиях выщелачивания. При дозировке к бокситу CaO (3%) получен алюминатный раствор с более высоким кремневым модулем.

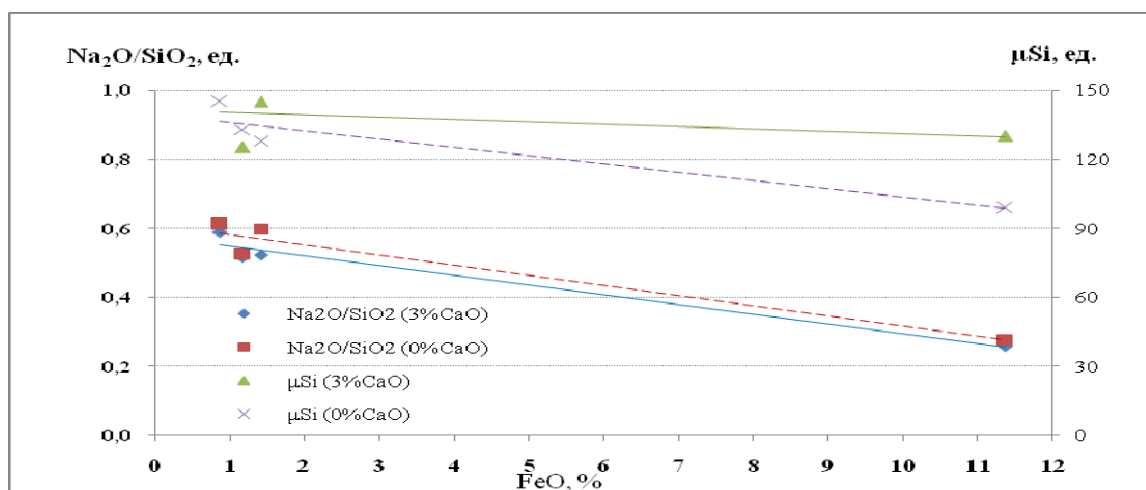


Рисунок 6 – Потери щелочи и степень обескремнивания от содержания FeO в боксите

На основании выполненных исследований можно сделать следующие основные выводы о технологии автоклавной переработки бокситов Тимана:

- выщелачивание бокситов можно проводить при температурах $200 - 220^\circ\text{C}$ и концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ оборотного раствора $260 - 270 \text{ г/дм}^3$;
- определяющим фактором полноты извлечения глинозема из боксита является количество и состав шамозита, содержащегося в боксите;

- дозировка CaO не приводит к увеличению извлечения глинозема из боксита, для бокситов с высоким содержанием шамозита наоборот снижает извлечение;

- шамозит является химически стойким минералом и полностью не разлагается в условиях автоклавного выщелачивания даже с применением окислителей;

Третья глава посвящена исследованию технологии низкотемпературного спекания бокситовых шихт.

Основные химические реакции можно описать следующими формулами:



Стехиометрия этих реакций обуславливает необходимость обязательного выдерживания в шихте молярных отношений $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) = 1$ для обеспечения полноты их прохождения.

Поскольку образование феррита натрия происходит быстрее, то часть алюмината натрия может образовываться путем замещения в составе алюмината молекулами Al_2O_3 молекул Fe_2O_3 , аналогично процессу, происходящему при спекании шихт с содой.

Химическая реакция имеет следующую формулу:



Стехиометрия реакции 4 определяет молярное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$. Фактическое отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исследуемых шихтах и спеках составляет 0,42 – 0,44 ед., что подтверждает образование алюмината натрия по реакции 3. Образование алюмината натрия через феррит натрия может ускорять процесс образования алюмината натрия. Высвободившийся Fe_2O_3 в результате прохождения реакции 4, может вновь участвовать в реакции 1, что обеспечивается общей дозировкой свободной щелочи. Для моделирования технологического процесса молярное отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ шихты принято из расчета 0,3-0,5 ед.

Термодинамические расчеты вероятности образования алюмината натрия, феррита натрия и силиката натрия при низкотемпературном спекании шихты в присутствии каустической щелочи подтверждают возможность протекания данных реакций (таблица 3).

Таблица 3 – Значение энергии Гиббса и константы равновесия реакций при различных температурах, кДж.

	Реакция 1		Реакция 2		Реакция 3		Реакция 4	
Т, К	$\Delta G_{\text{реак}}$	К	$\Delta G_{\text{реак}}$	К	$\Delta G_{\text{реак}}$	К	$\Delta G_{\text{реак}}$	К
298	-15,351	490,9	-88,609	$3,412 \cdot 10^{15}$	-21,977	7120,5	-6,216	12,29
398	-18,685	283,4	-90,324	$7,168 \cdot 10^{11}$	-28,297	5176,4	-9,092	15,61
498	-22,399	223,7	-92,579	$5,144 \cdot 10^9$	-33,398	3187,0	-12,315	19,58
598	-25,464	167,7	-94,331	$1,739 \cdot 10^8$	-38,877	2489,6	-15,613	23,11
698	-24,645	69,90	-92,311	$8,103 \cdot 10^6$	-42,285	1461,0	-18,917	26,05
798	-24,104	37,84	-90,639	$8,579 \cdot 10^5$	-47,482	1283,1	-22,462	29,54
898	-24,088	25,19	-89,494	$1,607 \cdot 10^5$	-54,245	1430,6	-26,295	33,86

Лабораторные исследования проводились с бокситами Тимана и СУБРа, с отвальным красным шламом ветви гидрохимии БАЗ.

Таблица 4 – Химический состав бокситов и красного шлама, % масс.

Материал	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CO_2	CaO	Na_2O	влага	M_{Si} , ед
Боксит Тиман	48,29	6,87	29,56	0,46	0,45		16	7,03
Боксит СУБР	51,7	3,5	20,9	5,1	5,2		8,5	14,8
Кр. шлам	15,03	8,1	44,08		12,2	2,55		

Эксперименты по низкотемпературному спеканию проведены с шихтами разного состава на основе боксита Тимана, красного шлама с добавлением раствора каустической щелочи и обратного раствора. Спекание проводилось при температурах 400-700 °С.

Таблица 5 - Химический состав продуктов, полученных при низкотемпературном спекании боксита Тимана, % масс.

	Т, °С	ППП	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Химический выход, %		M_{Si} р-ра, ед.
								Al_2O_3	Na_2O	
Шихта (10 % шлама)	400	17,7	27,0	1,5	4,1	18,4	28,2	88,89	98,87	29,2
Спек		4,5	31,6	1,5	4,7	21,7	33,1			
Шлам		7,6	9,1	3,2	9,8	56,2	0,97			
Шихта (10 % шлама)	500	11,9	29,6	1,5	4,5	20,2	30,8	89,59	98,91	23,3
Спек		3,6	32,3	1,4	5,1	21,9	33,7			
Шлам		8,2	8,6	3,3	9,8	56,2	0,94			
Шихта (10 % шлама)	600	10,9	30,0	1,3	4,6	19,9	31,2	90,86	98,93	23,5
Спек		2,7	32,8	1,3	5,06	22,6	34,2			
Шлам		8	7,9	3,2	9,9	59,4	0,96			

Таблица 5 (продолжение) - Химический состав продуктов, полученных при низкотемпературном спекании боксита Тимана, % масс.

	T, °C	ППП	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Химический выход, %		Msi р-ра, ед.
								Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
Шихта (10 % шлама)	700	9,8	30,1	1,3	4,86	20,1	31,9	91,08	98,89	23,8
Спек		2,7	33,0	1,3	5,2	22,5	34,3			
Шлам		8,4	7,6	3,1	10,1	58,0	0,98			
Шихта (20 % шлама)	700	7,1	28,8	2,1	5,0	22,6	31,7	90,17	98,68	25,0
Спек		2,5	30,8	2,4	5,2	23,6	33,6			
Шлам		8,4	7,4	5,1	10,1	57,5	1,08			
Шихта (40 % шлама)	700	8,5	24,8	3,6	5,3	25,1	30,4	87,50	98,26	30,0
Спек		2,1	26,7	3,7	5,6	26,4	32,5			
Шлам		7,9	7,2	7,9	10,3	56,8	1,22			
Шихта с оборотн. р- ром	700	7,7	33,0	1,2	4,6	21,4	32,6	91,86	98,92	42,6
Спек		2,5	36,2	1,4	4,9	23,9	35,8			
Шлам		11,2	7,3	3,3	10,3	59,2	0,96			

Образование алюмината, феррита и силиката натрия подтверждено рентгенофазовым анализом (рисунок 7) и методом ИК – спектроскопии.

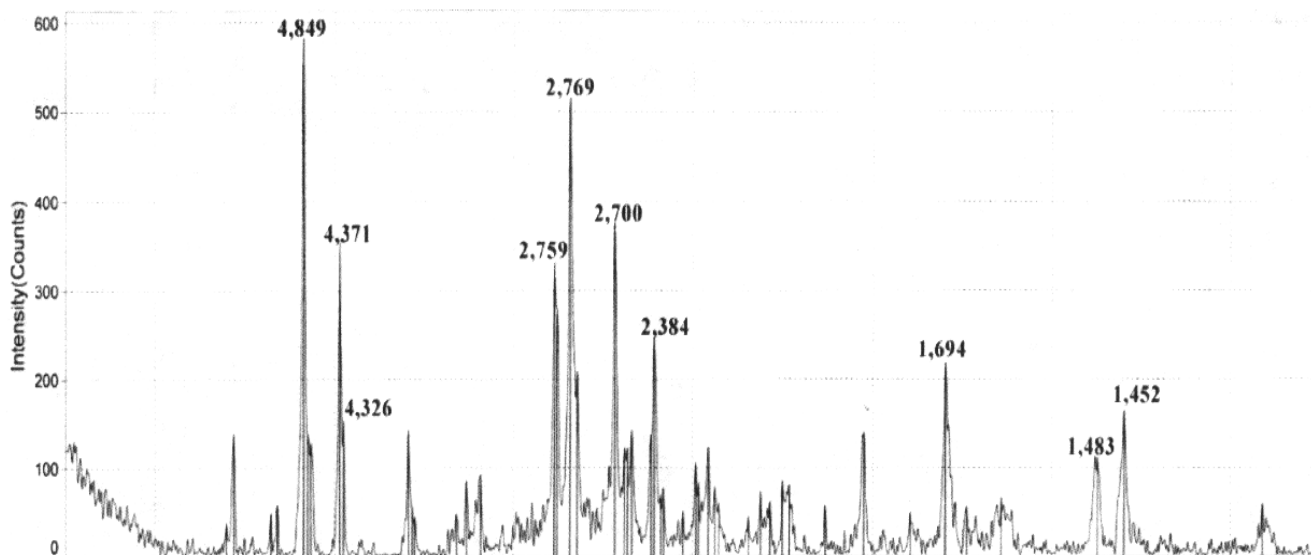


Рисунок 7 – Рентгенограмма спека, полученного при 400 °C

Анализ ИК – спектрограмм (рисунок 8), рентгенофазовый анализ (рисунок 9) и дифференциально-термический анализ (рисунок 10) свидетельствуют об отсутствии вторичных потерь щелочи с красным шламом в соединениях типа ГАСН, различных структур гидрогранатов.

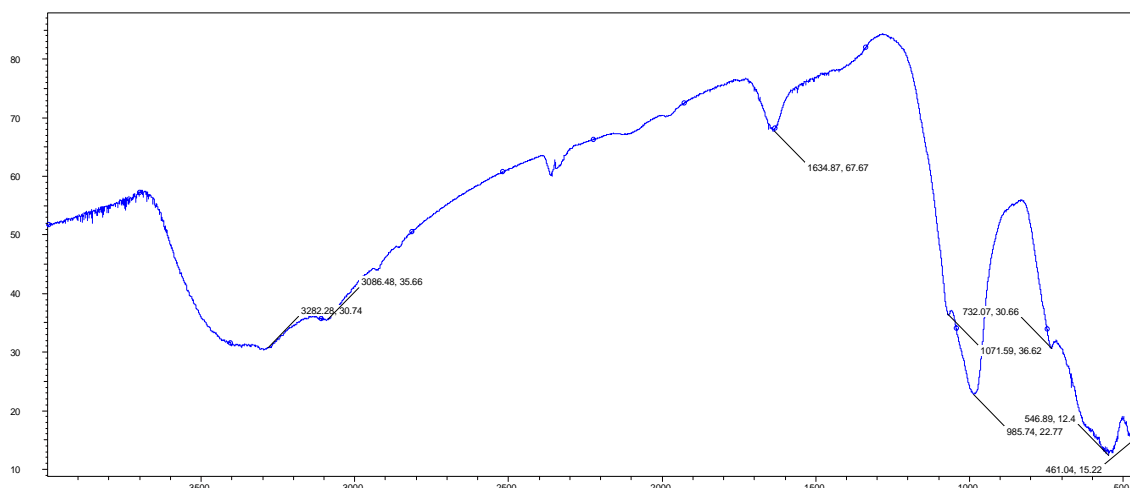


Рисунок 8 – ИК-спектр красного шлака от выщелачивания спека, полученного при 400⁰С

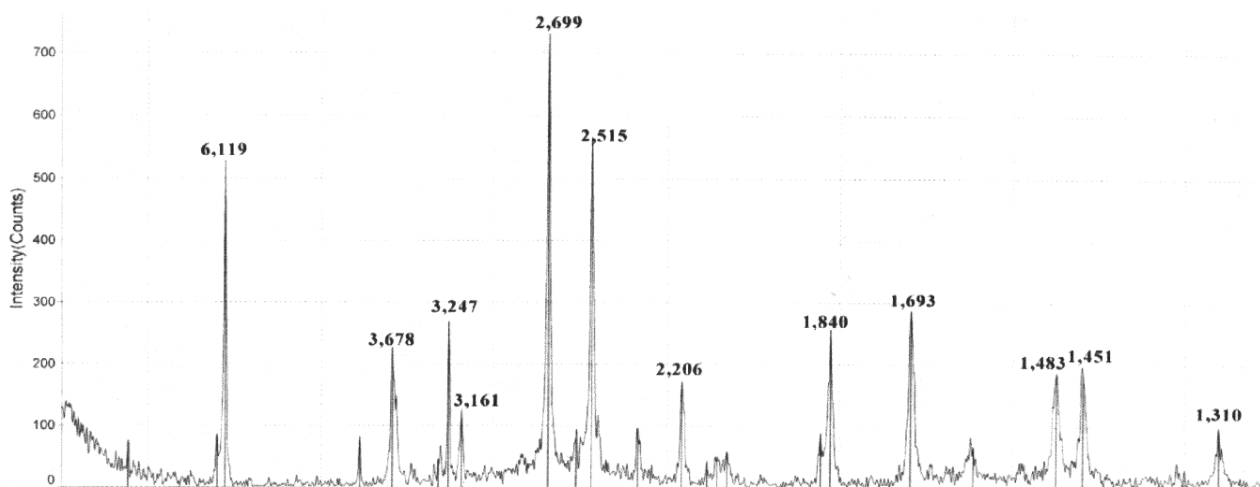


Рисунок 9 – Рентгенограмма красного шлака от выщелачивания спека, полученного при 400⁰С

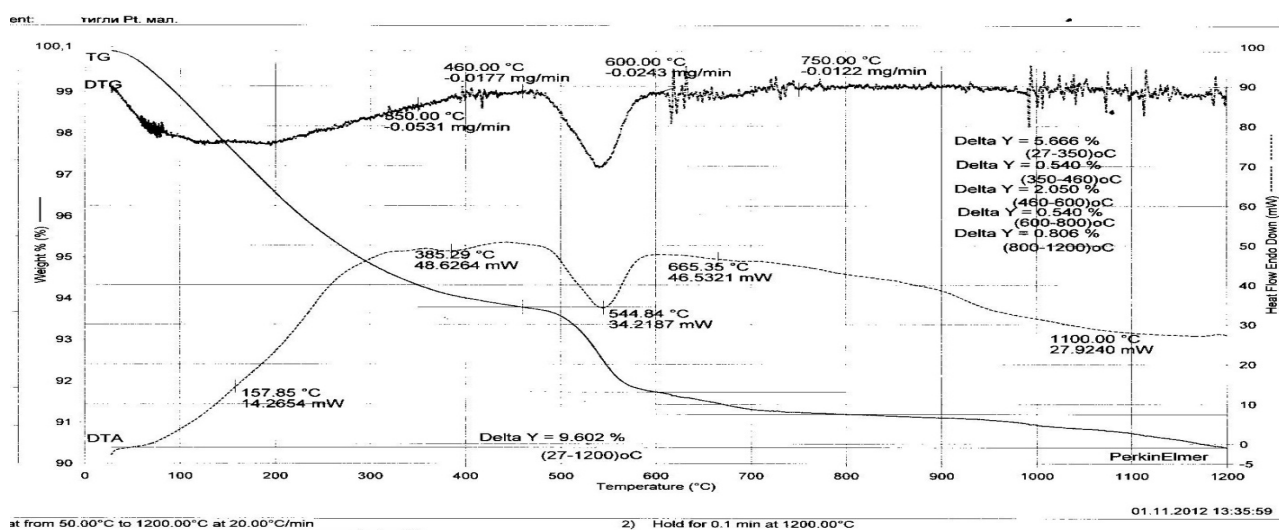


Рисунок 10 – Дериватограмма красного шлака от выщелачивания спека, полученного при 400⁰С.

Наличие в составе шлама гидроксида железа объясняется прохождением реакции гидролиза феррита натрия по реакции:

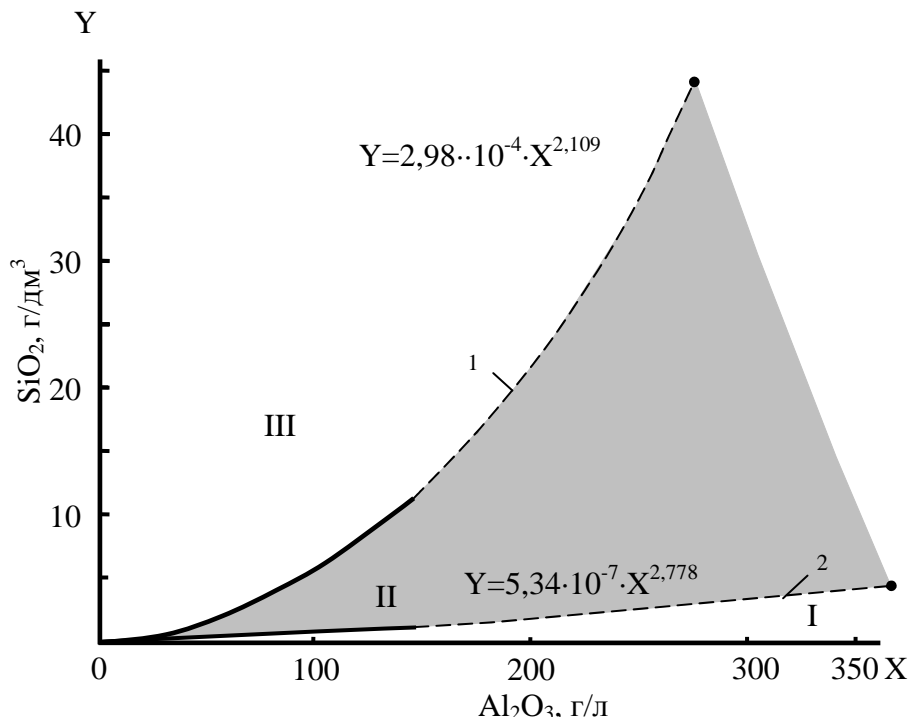
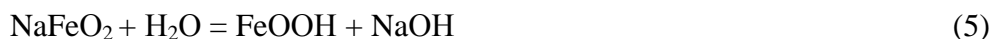


Рисунок 11 – Зависимость изменения лабильной (III), метастабильной (II) и равновесной (I) относительно ГАСН концентрации SiO_2 в алюминатных растворах

Отсутствие вторичных потерь щелочи с красным шламом объясняется химическим составом раствора, который обеспечивает удержание растворенного кремнезема в алюминатном растворе в метастабильной области II (рисунок 11). При разбавлении полученного раствора кремнезем остается в растворе.

Для растворов, применяемых в производстве, границами метастабильной области являются кремниевые модули растворов, приведенные в таблице 6.

Таблица 6 - Границы метастабильной области концентрации SiO_2 в алюминатных растворах

Концентрация Al_2O_3 алюминатного раствора, г/дм³	Концентрация SiO_2 на границе равновесной области, г/дм³	Msi на границе равновесной области, ед	Концентрация SiO_2 на границе лабильной области, г/дм³	Msi на границе лабильной области, ед
	$Y = 5,34 \cdot 10^{-7} \cdot X^{2,778}$		$Y = 2,98 \cdot 10^{-4} \cdot X^{2,109}$	
90	0,14	627,79	3,9	23
110	0,25	439,40	6,0	18
130	0,40	326,49	8,6	15
150	0,59	253,14	11,6	13
170	0,84	202,64	15,1	11

Фактический кремневый модуль, полученный при выщелачивании спеков (таблица 5), находится в метастабильной области концентрации SiO_2 в алюминатных растворах, что теоретически подтверждает отсутствие потерь щелочи со шламом при образовании ГАСН.

Исследования по низкотемпературному спеканию проведены шихт на основе боксита СУБРа с разной долей красного шлама, с добавлением раствора каустической щелочи или обратного раствора проводились при температурах 400 - 700 °С (таблица 7).

Таблица 7 - Химический состав продуктов, полученных при низкотемпературном спекании боксита СУБРа, % масс.

	Т, °С	ППП	Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Химический выход, %		Msi р-ра, ед.
								Al_2O_3	Na_2O	
Шихта (10 % шлама)	400	17,9	30,6	4,0	2,3	14,8	27,1	73,46	98,52	36,9
Спек		8,1	33,6	4,7	3,1	16,8	30,6			
Шлам		18,3	19,1	9,0	5,2	35,9	0,97			
Шихта (10 % шлама)	500	15,4	32,5	4,0	2,6	15,1	28,6	77,21	98,63	43,1
Спек		6,5	35,5	4,8	2,8	16,6	31,2			
Шлам			18,2	9,6	5	37,3	0,96			
Шихта (10 % шлама)	600	13,8	33,	4,0	2,7	14,8	29,1	80,64	98,76	32,8
Спек		6,1	35,9	4,8	3,2	16,6	31,9			
Шлам			17,4	11,0	5,9	41,7	0,99			
Шихта (10 % шлама)	700	13,5	33,1	4,0	2,9	15,1	29,2	81,40	98,76	36,5
Спек		5,3	36,2	4,8	3,0	17,0	31,8			
Шлам			16,8	10,8	5,4	42,4	0,98			
Шихта (20 % шлама)	700	17,1	28,4	4,5	3,1	17,5	27,7	79,55	98,51	30,5
Спек		5,2	33,4	4,8	3,2	18,9	31,4			
Шлам			15,9	11,5	5,6	44,1	1,09			
Шихта (40 % шлама)	700	15,1	25,8	5,6	3,8	20,1	27,6	72,72	97,88	28,8
Спек		4,7	28,4	6,1	4,1	22,3	30,6			
Шлам			15,7	12,0	6,9	45,2	1,31			
Шихта с обратным раствором	700	11,2	33,7	1,2	2,5	16,5	29,8	80,20	98,59	70,6
Спек		2,5	37,1	1,4	2,6	18,7	32,8			
Шлам			16,5	13,0	4,8	42,0	1,04			

Рентгенофазовый анализ спека (рисунок 12), подтверждает образование соединений алюмината натрия, феррита натрия и силиката натрия. В спектрах обнаруживается диаспор,

что свидетельствует о неполном прохождении реакций. Относительно низкое извлечение глинозема из спека, полученного при 400 °С объясняется тем, что диаспор является более трудновскрываемым минералом.

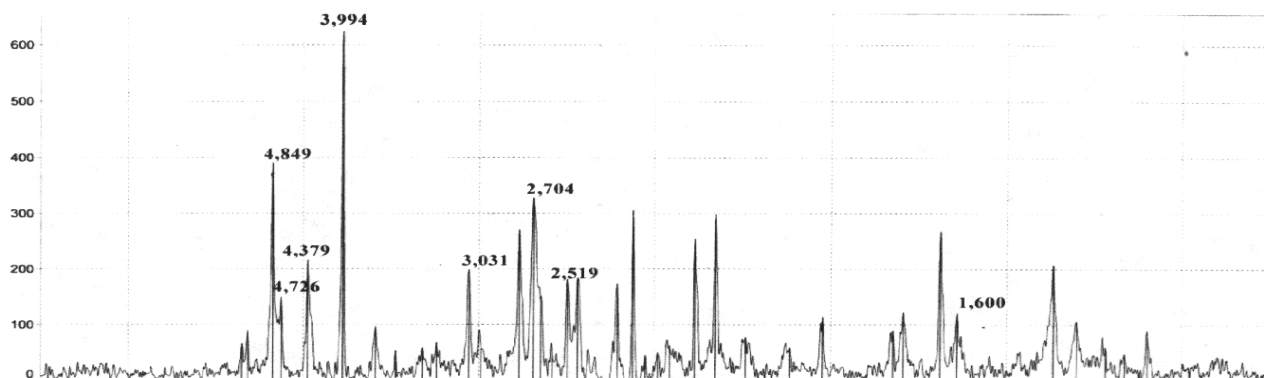


Рисунок 12 – Рентгенограмма спека, полученного при 400 °С.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 13), дифференциально-тепмический анализ (рисунок 14), свидетельствуют об отсутствии вторичных потерь щелочи с красным шламом в соединениях типа ГАСН, различных структур гидрогранатов.

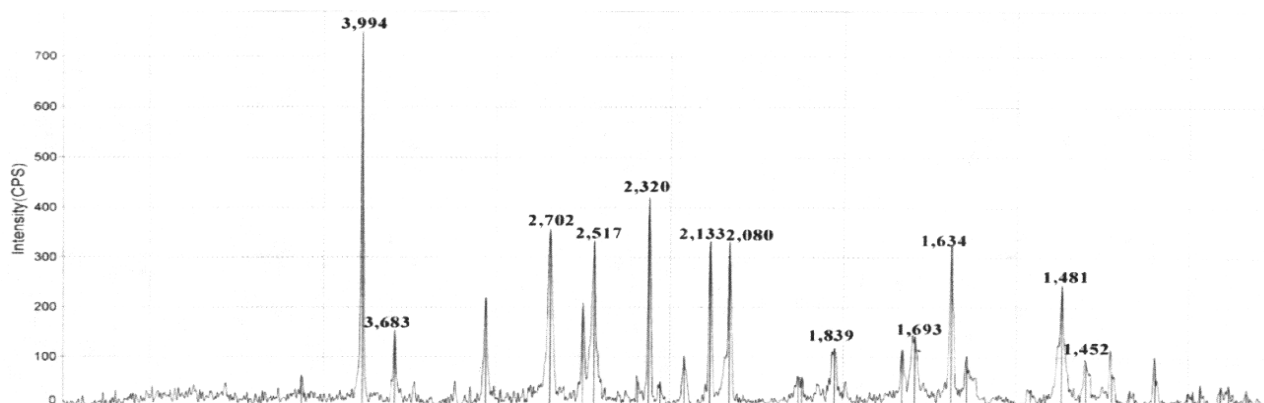


Рисунок 13 – Рентгенограмма красного шлама от выщелачивания спека, полученного при 400°С

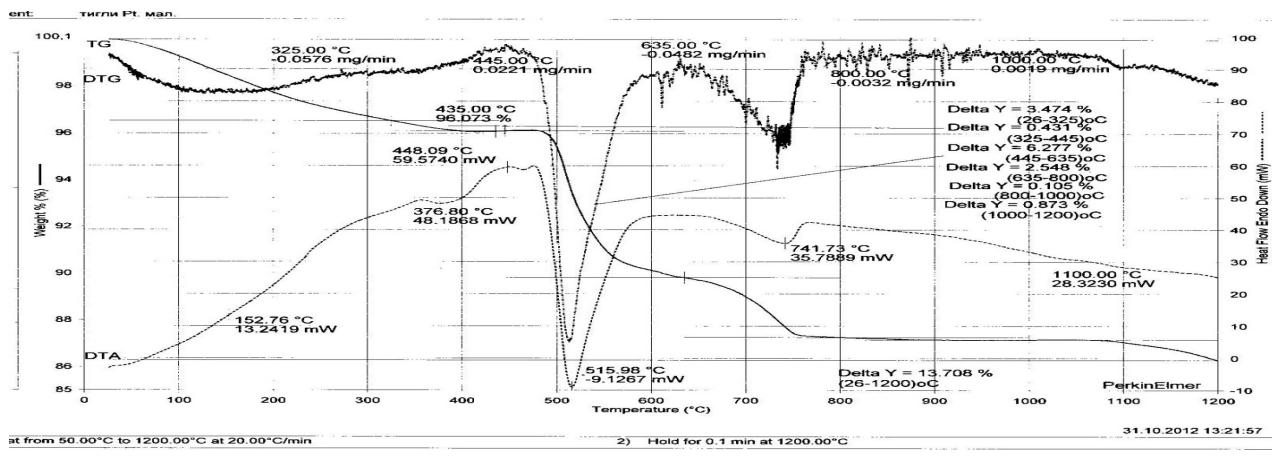


Рисунок 14 – Дериватограмма красного шлама от выщелачивания спека, полученного при 400°С

С целью сравнения показателей извлечения глинозема и потерь щелочи способа низкотемпературного спекания и способа Байера были выполнены опыты по автоклавному выщелачиванию исходной пробы боксита Тимана. Извлечение глинозема составило 81,4% против 91,86 %, содержание Na_2O в шламе составило 6,2 % против 0,96 % в шламе, полученном по способу низкотемпературного спекания, т.е. выше в 6,4 раза.

Для сравнения со способом спекания трехкомпонентной шихты были выполнены лабораторные исследования с бокситами Тимана и ВКБ СУБРа. Степень извлечения глинозема из спека трехкомпонентной шихты при стандартном выщелачивании составила 89,2 - 91,5 %, щелочи 97,3 – 97,6 %, что сопоставимо с результатами, полученными способом низкотемпературного спекания.

Выполнены исследования по возможности применения технологии низкотемпературного спекания к переработке небокситового сырья. Лабораторные исследования проводились с глиноземсодержащим шлаком от выплавки алюминиевых сплавов (таблица 8).

Таблица 8 - Химический состав шлака, % масс.

Материал	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	SO_3	M_{Si} , ед
Шлак	54,8	10,3	3,3	2,3	8,5	2,0	0,41	0,28	5,32

Эксперименты по низкотемпературному спеканию проводились при температуре 700°C с добавкой различного количества красного шлама (таблица 9).

Таблица 9 - Химический состав продуктов, полученных при низкотемпературном спекании шлака, % масс.

	ППП	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Химический выход, %		M_{Si} р-ра, ед.
									Al_2O_3	Na_2O	
Шихта 60% шлама	15,2	27,3	2,4	3,8	3,4	5,9	13,4	28,2	78,01	98,36	60,2
Спек	2,5	31,3	2,8	5,0	4,0	7,0	16,0	32,6			
Шлам		15,2	5,2	9,9	8,7	14,4	35,3	1,18			
Шихта 40 % шлама	14,2	22,3	2,8	5,0	4,0	6,1	18,5	27,4	75,69	97,98	46,8
Спек	2,5	25,0	2,8	5,0	4,0	6,7	22,5	31,1			
Шлам		11,9	5,8	11,5	5,6	12,3	44,1	1,23			

Для сравнения проведен эксперимент по спеканию глиноземсодержащего шлака на основе двухкомпонентной и трехкомпонентной шихты с дальнейшим их выщелачиванием. Степень извлечения глинозема и щелочи в опытах не превышает 65,4 % и 87,7 % соответственно. Таким образом, способ низкотемпературного спекания является приоритетным для данного вида небокситового сырья.

На основании выполненных исследований можно сделать следующие основные выводы о технологии низкотемпературного спекания:

- обязательными условиями прохождения реакций образования растворимых соединений и обеспечения максимального извлечения глинозема является выдерживания в шихте молярных отношений $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) = 1$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3 - 0,5$;

- исключение вторичных потерь глинозема с красным шламом обеспечивается химическим составом раствора, который обеспечивает удержание растворенного кремнезема в алюминатном растворе в метастабильной области;

- проведен термодинамический анализ вероятности образования феррита натрия, алюмината натрия и силиката натрия при низкотемпературном спекании шихты при замене соды на каустическую щелочь. Сформулирована основная суммарная реакция образования алюмината натрия через феррит натрия, подтверждающее его каталитическое действие в данной реакции. Рассчитана энергия Гиббса прохождения всех изучаемых реакций. Уменьшение энергии Гиббса с повышением температуры подтверждает возможность протекания данных реакций в интервале выбранных температур;

- шамозит, находящийся в боксите Тимана полностью разлагается, что обеспечивает большее извлечение глинозема из боксита;

- технология позволяет вовлекать в производство красный шлам, полученный способом Байера;

- технология пригодна также для переработки не бокситового сырья, при этом достигаются лучшие показатели по извлечению глинозема;

- сравнение полученных результатов со способами автоклавного выщелачивания и спекания 3-х компонентной шихты показывает более высокие показатели предлагаемой технологии.

Четвертая глава описывает принципиальную технологическую схему реализации технологии низкотемпературного спекания (рисунок 15) и ее принципиальные отличия от применяемых сегодня аппаратных схем.

– 6,87, Fe_2O_3 – 29,56, CO_2 – 0,46, CaO – 0,45, влага – 16. При переработке данного боксита в обеих ветвях показатели производства следующие:

Доля ветви гидрохимии	19,51 %
Доля ветви низкотемпературного спекания	80,49 %
Доля красного шлама в шихте	15 %
Влага в пульпе ветви низкотемпературного спекания	52,24 %
Соотношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,48 ед.
Соотношение $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$	1,0 ед.
Расход нат. боксита в ветви гидрохимии	0,622 т/т
Расход нат. боксита в ветви спекания	2,343 т
Итого боксита	2,965 т
Товарный выход по производству	83,15 %
Расход NaOH	80,4 кг
Расход топлива	484,7 кг.у.т.
Расход тепловой энергии	2,2195 Гкал
Расход известняка	105,8 кг

При переработке указанного боксита на 1 т производимого глинозема будут получены следующие продукты (таблица 10):

Таблица 10 – Количество и качество продуктов, получаемых по предлагаемой технологической схеме, % масс.

	Масса, кг	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O
Красный шлам	1224	10,31	9,41	51,92	4,39	0,79	1,01
Белитовый шлам	101,3	10,65	28,35			58,46	2,54
Содосульфатная смесь	79,2	2,0					47,9

Полученные продукты являются сырьем для других производств: красный шлам – для черной металлургии, белитовый шлам – для производства цемента, содосульфатная смесь – для химической, стекольной промышленности.

Влияние основных компонентов сырья на показатели производства по предлагаемой схеме выражается следующим образом:

- увеличение содержания глинозема приводит к увеличению доли ветви Байера, снижению расхода основного сырья и топливно-энергетических ресурсов;
- увеличение содержания Fe_2O_3 приводит к снижению доли ветви Байера, снижению количества красного шлама, вовлекаемого в состав шихты ветви термообработки, увеличению расхода топлива;

- увеличение содержания S значительно увеличивает потери щелочи с содосульфатной смесью;

- увеличение содержания CO_2 значительно увеличивает нагрузку на узел каустификации, приводит к увеличению расхода извести.

Из образцов шлама, полученных по технологии низкотемпературного спекания, в Уральском институте металлов были проведены две опытные плавки чугуна. Химический состав шлака и средний состав двух плавок чугуна представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Химический состав шлака и чугуна, % масс.

Элемент	Шлак №1	Шлак №2	Чугун	Элемент	Шлак №1	Шлак №2	Чугун
Li	0,02	0,025	0,0008	Ca	33,0	31,0	<0,001
Na	3,0	2,7	<0,001	Fe	1,2	1,0	
Mg	0,4	0,4	<0,001	Co	0,0001	0,0002	0,048
Al	8,9	8,3	<0,001	Ni	0,007	0,005	0,088
Si	11,2	11,0	0,035	Ti	6,3	6,2	<0,001

Таким образом, предлагаемая технологическая схема позволяет организовать безотходную переработку бокситового сырья на глинозем и товарные продукты для черной и строительной отраслей промышленности.

Себестоимость глиноземного производства при рассчитанных показателях ниже текущей на предприятиях Урала. С учетом реализации товарных продуктов производство может быть высокорентабельным.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены вопросы автоклавного выщелачивания бокситов Тимана. Получены зависимости, описывающие влияние на процесс основных технологических показателей. Установлено, что выщелачивание бокситов можно проводить при более низких температурах 200 – 220 °С и концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ щелочно-алюминатного оборотного раствора 260 – 270 г/дм³.

2. Определяющим фактором полноты извлечения глинозема из боксита является количество и состав шамозита, содержащегося в боксите.

3. Дозировка СаО не приводит к увеличению извлечения глинозема из боксита, а для бокситов с высоким содержанием шамозита наоборот снижает его извлечение.

4. Установлено влияние минерального состава бокситов Тимана на извлечение глинозема и потери щелочи с красным шламом.

5. Шамозит является химически стойким минералом и полностью не разлагается в условиях автоклавного выщелачивания даже с применением окислителей.

6. Обязательными условиями прохождения реакций образования растворимых соединений и обеспечения максимального извлечения глинозема при низкотемпературном спекании является выдерживания в шихте молярных отношений $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)=1$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3=0,3 - 0,5$.

7. Исключение вторичных потерь глинозема с красным шламом обеспечивается химическим составом раствора, который обеспечивает удержание растворенного кремнезема в алюминатном растворе в метастабильной области.

8. Проведен термодинамический анализ вероятности образования феррита натрия, алюмината натрия и силиката натрия при низкотемпературном спекании шихты при замене соды на каустическую щелочь. Сформулирована основная суммарная реакция образования алюмината натрия через феррит натрия, подтверждающее его каталитическое действие в данной реакции. Рассчитана энергия Гиббса прохождения всех изучаемых реакций. Уменьшение энергии Гиббса с повышением температуры подтверждает возможность протекания данных реакций в интервале выбранных температур.

9. Шамозит, находящийся в боксите Тимана при низкотемпературном спекании полностью разлагается, что обеспечивает большее извлечение глинозема из боксита.

10. Технология низкотемпературного спекания позволяет вовлекать в производство красный шлам, полученный способом Байера.

11. Технология низкотемпературного спекания пригодна также для переработки не бокситового сырья, при этом достигаются лучшие показатели по извлечению глинозема.

12. Разработана и предложена технологическая схема комплексной переработки бокситового сырья, позволяющая приступить в дальнейшем к решению основной экологической проблеме глиноземного производства- хранение красных шламов.

13. На основании разработанной технологической схемы производства глинозема разработана методика расчета основных показателей производства по предлагаемой схеме.

14. Проведен сравнительный анализ себестоимости производства глинозема по технологии низкотемпературного спекания на примере боксита Тимана и себестоимости производства глинозема на БАЗ.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК России:

1. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Кырчиков А.В. Повышение комплексности переработки Средне – Тиманских бокситов. Цветные металлы. 2010, № 7. с.45 – 48.

2. Логинова И.В., Кырчиков А.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф. Изучение вопроса комплексной переработки бокситов Среднетиманского месторождения. М.: Известия ВУЗ. Цветная металлургия. 2013. № 1. С.27-32.

В других изданиях:

3. Патент РФ 2232716. Способ переработки бокситов на глинозем / Логинова И.В., Логинов Ю.Н., Ордон С.Ф., Лебедев В.А./ Регистр. в Гос. реестре изобр. 05.05.2003г., Кл. C01F7/38.

4. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Омаркова Т.А. Изучение автоклавного выщелачивания Тиманских бокситов / Тезисы VIII научно-практической конференции «Алюминий Урала - 2003» Красноуральск, изд. «Яса». 2003, с. 48 – 49.

5. Логинова И.В., Лебедев В.А. Логинов Ю.Н., Ордон С.Ф. Технологический вариант переработки бокситов на глинозем / 15 Международный симпозиум "ICSOBA-2004" «Алюминиевая промышленность в мировой экономике: проблемы и перспективы развития». С-П: Аватерра. 2004. с.83 – 86.

6. Loginova I.V., Lebedev V.A., Ordon S.F, Pismak V.N. New technologies in aluminium metallurgy / Сборник докладов XI международной конференции «Алюминий Сибири-2005». Красноярск, 2005.

7. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Письмак В.Н. Новые технологии в металлургии алюминия / Сборник докладов XI международной конференции «Алюминий Сибири-2005». Красноярск: Институт цветных металлов и золота, 2005. с. 219 – 222.

8. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Письмак В.Н. Новые технологии в металлургии алюминия / Тез. докладов конференции, посвященной 80-летию со дня рождения ак. А.Н.Барабоскина. Екатеринбург: УрО РАН, 16-17 ноября 2005. с. 127 – 130.

9. Логинова И.В., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Письмак В.Н. Новые технологии в металлургии алюминия / Труды 1 НПК «Металлургия и образование на Урале» 85-лет образования УГТУ-УПИ и МтФ. Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ», 2005. с. 73 – 79.

10. Логинова И.В., Логинов Ю.Н., Лебедев В.А., Ордон С.Ф., Пенюгалова Н.П. Изучение возможности переработки Тиманских бокситов / Труды Международной научно-практической конференции «Металлургия легких металлов. Проблемы и перспективы». Москва: МИСиС, 2006. с. 173 – 174.

11. Логинова И.В., Ордон С.Ф. Исследование технологии переработки бокситов Тимана и СУБРа на основе автоклавного выщелачивания и низкотемпературного спекания / Материалы II Международной интерактивной научно-практической конференции «Инновации в материаловедении и металлургии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. С. 227 – 228.